

5293
~~230440~~
(1884) - 1

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1883-1884

N° 1

SALICYLATES DE PROTOSELS

DE

LA SÉRIE DU FER

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de première classe

Présentée et soutenue le 9 Février 1884

PAR

Jules HOUDAS

Préparateur de chimie minérale à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris,
Lauréat de la même Ecole : médaille d'argent 1881 ; Médaille d'or 1882 ; prix Mémier 1882,
Membre de la Société Française d'hygiène,
Né à Olivet (Loiret), le 1^{er} novembre 1857.



JURY : { MM. RICHE, président.
JUNGLEISCH, professeur.
MOISSAN, agrégé.

1884

1-6

PARIS

LIBRAIRIE COTILLON

F. PICHON, SUCCESSEUR, IMPRIMEUR-ÉDITEUR,

24, RUE SOUFFLOT, ET 30, RUE DE L'ARBALETTE

1884

P. 5.293 (1884) 1

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Année 1883-1884

N° 1

SALICYLATES DE PROTOSELS

DE

LA SÉRIE DU FER

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme de Pharmacien de première classe

Présentée et soutenue le 9 Février 1884

PAR

Jules HOUDAS

Préparateur de chimie minérale à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris,
Lauréat de la même Ecole : médaille d'argent 1881 ; Médaille d'or 1882 ; prix Ménier 1882,
Membre de la Société Française d'hygiène,
Né à Olivet (Loiret), le 1^{er} novembre 1857.



JURY :

MM. RICHE, président.
JUNGFLEISCH, professeur.
MOISSAN, agrégé.

PARIS

LIBRAIRIE COTILLON

F. PICHON, SUCCESSEUR, IMPRIMEUR-ÉDITEUR,

24, RUE SOUFFLOT, ET 30, RUE DE L'ARBALÈTE

—
1884

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

M. CHATIN, Directeur.

ADMINISTRATEURS :

MM. CHATIN, Directeur.
PLANCHON, Professeur.
BOUIS, Professeur.

PROFESSEURS.....	{	MM. CHATIN.....	Botanique.
		MILNE-EDWARDS.	Zoologie.
		PLANCHON.....	} Histoire naturelle des médicaments.
		BOUIS.....	Toxicologie.
		BAUDRIMONT...	Pharmacie chimique.
		RICHE.....	Chimie inorganique.
		LE ROUX.....	Physique.
		JUNGFLEISCH....	Chimie organique.
		BOURGOIN.....	Pharmacie galénique.
		MARCHAND.....	Cryptogamie.
		BOUCHARDAT...}	Hydrologie et Miné- ralogie.

COURS COMPLÉMENTAIRE :

M. PRUNIER, Chimie analytique.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. BERTHELOT.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM. J. CHATIN.
BEAUREGARD.
CHASTAING.
PRUNIER.

MM. QUESNEVILLE.
MOISSAN.
VILLIERS.

M. MADOULE, Secrétaire.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE



A MON PÈRE

A Monsieur le Professeur RICHE

Professeur de chimie minérale à l'École supérieure de pharmacie,
Membre de l'Académie de médecine
et du Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine.

A Monsieur le Professeur JUNGFLEISCH

Professeur de Chimie organique à l'École supérieure de pharmacie,
Membre de l'Académie de médecine
et du Conseil d'hygiène et de salubrité du département de la Seine.

SALICYLATES DE PROTOSELS

DE

LA SÉRIE DU FER.



INTRODUCTION.

Depuis quelques années, l'acide salicylique a acquis une importance considérable dans l'industrie et dans la thérapeutique. Si l'histoire de cet acide est assez complète, il n'en est pas de même de celle de ses combinaisons salines. Tel salicylate qui a été l'objet de nombreux mémoires au point de vue médical, nous est à peine connu au point de vue chimique. C'est ce qui m'a engagé à entreprendre le présent travail. Je me proposais tout d'abord de faire une étude d'ensemble sur les salicylates, la longueur et la difficulté de la tâche et le peu de temps que je pouvais y consacrer, m'ont forcé à restreindre le cadre que je m'étais imposé. Je me suis borné à étudier les salicylates de la série du fer qui n'ont encore été l'objet d'aucun mémoire. Là, j'ai dû encore laisser de côté les combinaisons formées avec les sexquioxides. Je dis combinaisons parce qu'en réalité on obtient un plus grand nombre de composés que ne

pouvait en faire prévoir la théorie, composés qui ne répondent pas aux formules générales des salicylates. J'ai préparé des séries parallèles de sels avec l'alumine, les sesquioxides de fer, de chrome, de manganèse; presque tous sont cristallisés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, même dans le chloroforme. Leur étude n'est pas assez avancée pour que je puisse donner quelque chose de certain sur leur composition, je publierai ultérieurement le résultat de mes recherches.

Qu'il me soit permis de remercier MM. les professeurs Riche et Jungfleisch des bons conseils qu'ils ont bien voulu me donner; qu'ils veuillent bien accepter l'hommage de ce modeste travail comme l'expression de ma vive gratitude.

GENERALITES SUR LES SALICYLATES.

L'acide salicylique est un acide monobasique analogue à

l'acide acétique $C^4H^4(O^4)$

est un phénol analogue au

phénol ordinaire $C^{12}H^4(H^3O^3)$.

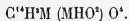
Sa formule rationnelle peut s'écrire



A cause de ce double titre, l'acide salicylique peut donner deux série de sels ; les uns monobasiques, correspondant à la fonction acide, résultant du remplacement de un équivalent d'hydrogène par un équivalent de métal ; ce sont les *Salicylates neutres* ou *Salicylates normaux* répondant à la formule générale



Les autres bibasiques résultant du remplacement de un équivalent d'hydrogène de la fonction phénolique par un équivalent de métal. Ce sont les *Salicylates basiques* répondant à la fois à la fonction acide et à la fonction phénolique, dont la formule générale est



M. Berthelot (1) a étudié les quantités de chaleur

(1) Berthelot, *Ann. de phys. et de chimie*, 4^e série, t. XXIX, p. 320.

dégagée dans la combinaison de l'acide salicylique avec la soude en solution et a constaté qu'un mélange à équivalents égaux.

$(C^{14}H^6O^6 + Aq) + (NaO + Aq)$ a dégagé 14 cal. 6

L'acide salicylique étant très peu soluble, cette valeur comporte, d'après l'auteur, une erreur possible de $\frac{1}{10}$ à cause de la petitesse des différences thermométriques dont elle est déduite. Dans ces limites elle s'accorde avec la chaleur de neutralisation des acides proprement dits.

M. Berthelot constate qu'en ajoutant un second équivalent de soude, il se dégage, tous calculs faits, 2 calories. Ce chiffre répond à la combinaison de la soude avec le salicylate normal de soude avec formation d'un salicylate bibasique.

$(C^{14}H^6NaO^6 + Aq) + (NaO + Aq) = C^{14}H^4Na^2O^6 + Aq$

La quantité de chaleur dégagée dans cette réaction varie avec la quantité d'eau, c'est-à-dire que le salicylate bibasique est détruit par la dilution.

« Ainsi, dit M. Berthelot (1), l'union successive de 2 équivalents de soude avec 1 équivalent d'acide salicylique a lieu à titre différent; l'un des équivalents étant combiné comme il pourrait l'être avec un acide fort, c'est-à-dire, d'une manière indépendante de la quantité d'eau mise en présence, tandis que l'autre équivalent est combiné à titre d'alcool, c'est-à-dire que la combinaison est décomposée par l'eau en

(1) M. Berthelot, mémoire cité.

excès. Les caractères prévus d'un acide phénol se retrouvent dans l'étude thermique de l'acide salicylique. Toutefois il est digne d'intérêt que cet acide s'écarte à ce point de vue du phénol auquel ses analogies tendraient à l'assimiler plutôt qu'à l'alcool ordinaire.

En effet les phénates alcalins ne paraissent pas être décomposés d'une manière bien sensible par la dilution, au moins dans les limites accessibles aux mesures thermométriques ; la chaleur dégagée dans leur formation ne varie guère avec la quantité d'eau mise en présence. »

Les salicylates normaux sont cristallisés presque tous solubles dans l'eau, sauf ceux de mercure, de bismuth et de chrome, ils se dissolvent plus facilement dans l'alcool ordinaire et dans l'alcool méthylique.

Les salicylates basiques sont insolubles dans l'eau et l'alcool sauf les salicylates basiques alcalins. Ils sont décomposables par l'acide carbonique en carbonate du métal et salicylate normal.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur sur les salicylates est très intéressante et nous arrêtera un certain temps. Cette action varie suivant les bases avec lesquelles l'acide salicylique est combiné.

Le salicylate normal de sodium chauffé vers 220° se décompose en salicylate de soude disodé en phénol et acide carbonique.

M. Ost (1) a constaté que le salicylate de potasse se décomposait différemment et fournissait à cette température du paraoxybenzoate de potasse dipotassé du phénol et de l'acide carbonique.



M. A. V. den Velden (2) a étudié l'action de la chaleur sur un grand nombre d'autres salicylates et principalement sur ceux de lithium, rhubidium et de thallium.

Le salicylate de lithium se conduit comme celui de sodium et donne à 250° presque les quantités théoriques de phénol et d'acide salicylique, pas trace d'acide paraoxybenzoïque.

Le salicylate de rhubidium, comme on devait le prévoir à cause de son analogie avec le potassium, donne à 250° de l'acide paraoxybenzoïque; il a été impossible à l'auteur de constater la présence de l'acide salicylique.

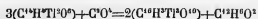
Avec le salicylate de thallium, la réaction est plus complète. Au-dessous de 300°, il se produit de l'acide salicylique et de l'acide carbonique. Si on dépasse cette température, le sel fond et se décompose en carbonate neutre et en phénol, il reste un résidu gris dans lequel M. Von den Velden (3) a constaté

(1) Ost, *Journal für praktische Chemie*, t. X, p. 110.

(2) A. V. den Velden, *Journal für praktische Chemie*, t. XV, p. 150.

(3) Von den Velden, *loco citato*.

la présence des acide salicylique, paraoxybenzoïque et phénol dicarbonique. Ce dernier acide se forme d'après la réaction



Le salicylate d'ammoniaque suivant M. Cahours (1) donnerait par la distillation de la salicylamide. M. Limpricht (2) prétend que ce composé ne prend pas naissance dans cette réaction. On rencontre dans le produit distillé du phénol, du salicylate d'ammoniaque et du carbonate de la même base.

Si on porte avec précaution tous les autres salicylates à une température un peu supérieure à 180°, ils se dédoublent en acide salicylique qui se sublime et en salicylates basiques. Au-dessus de 200° ces derniers sels sont décomposés en phénol, carbonates métalliques et charbon.

Action simultanée de la chaleur et de l'acide carbonique. — M. Ost (3) a montré que quand on porte du salicylate basique de soude à une température de 360° et 380° dans un courant d'acide carbonique, il se forme deux acides :

Acide phénol dicarbonique $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{O}^{10}$

Acide phénol tricarbonique $\text{C}^{16}\text{H}^6\text{O}^{14}$

(1) Cahours, *Ann. de phys. et de chimie*, t. XIII, p. 98.

(2) *Ann. der Chemie a phar.*, t. XCVIII.

(3) Ost, *Journal für praktische Chemie, Journ. de pharmacie et de chimie*, t. 270, p. 285.

Il reste en même temps de l'acide salicylique non décomposé.

M. V. den Velden (1) a signalé comme nous l'avons dit plus haut la présence de l'acide phénol dicarbo-
nique dans les produits résultant de l'action de la
chaleur sur le salicylate de thallium.

*Action de la chaleur sur les salicylates en solution
dans l'eau.*—Dans plusieurs cas, l'eau facilite la dé-
composition des salicylates normaux par la chaleur.

M. Piria (2) a montré que le salicylate de cuivre
en solution concentrée en présence d'un excès de sel
se dédouble à une température inférieure à 100° en
salicylate basique de cuivre et en acide salicylique.

Ce fait n'est pas isolé, M. F. Vigier (3) l'a constaté
pour le salicylate de zinc et j'ai obtenu les mêmes
résultats avec les sels de plomb, de nickel et de
cobalt. Nous reviendrons plus loin sur l'action de la
chaleur sur ces deux derniers sels.

Avec les dissolvants neutres de l'acide salicylique
comme l'alcool, l'éther, l'acétone, etc., la décompo-
sition de ces salicylates par la chaleur est bien plus
rapide.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — M. Ca-
hours (4) a constaté que le chlore, le brome et l'iode,

(1) V. den Velden, mémoire cité.

(2) Piria, *Ann. der Chemie u. pharm.*, t. XCIII, p. 262.

(3) F. Vigier, *Journal de pharm. et de chimie*, 4^e série, t. XXVII,
p. 40.

(4) Cahours, *loco citato*.

transforment les salicylates alcalins en dichloro, dibromo, diodo-salicylates.

Il en est de même avec salicylates des métaux proprement dits.

Action des bases. — Les salicylates combinés aux alcalis à équivalents égaux peuvent donner des sels doubles basiques, répondant à la formule générale $C^1H^1MM'O^6$.

M. Piria (1) a préparé les sels basiques doubles de cuivre et de potasse $C^1H^1KCuO^6$; du baryte et de cuivre $C^1H^1BaCuO^6$.

Les salicylates métalliques ont été étudiés dès le début par MM. Cahours et Piria, puis par V. der Velden, Sachs, Vigier, Lajoux et Grandval, etc.

SALICYLATES DE PROTOSELS DE LA SÉRIE DU FER.

Les salicylates de la série du fer n'ont été l'objet d'aucune publication. M. V. der Velden dans son étude *sur l'action de la chaleur sur les salicylates* signale ceux de manganèse, de fer, de nickel et de cobalt. Ce sont là les seuls renseignements bibliographiques que j'ai trouvés.

J'ai obtenu tous les salicylates de protosels que la théorie faisait prévoir.

Salicylates neutres $C^1H^1MO^6$.

Salicylates basiques $C^1H^1M'O^6$.

(1) Piria, Mémoire cité.

SALICYLATES DE MANGANÈSE.

Salicylate normal de manganèse ($C^{14}H^5MnO^6+2HO$) s'obtient par double décomposition en traitant du salicylate de soude par un sel de manganèse à équivalents égaux. La solution sursaturée abandonne le salicylate de manganèse au bout de très peu de temps. Cette solution s'oxyde assez rapidement à l'air; il est donc nécessaire d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique, si on veut avoir un produit complètement blanc. Le sel est séparé de l'eau-mère et purifié par plusieurs cristallisations à l'abri de l'air.

Le salicylate normal de manganèse peut être encore obtenu par l'union directe de l'acide salicylique, soit avec l'oxyde, soit avec le carbonate de manganèse. Dans ces conditions, le produit est toujours plus ou moins coloré.

Le salicylate de manganèse se présente sous l'aspect de petits cristaux blancs, lamelleux, onctueux au toucher. Ces cristaux répondent à la formule $C^{14}H^5MnO^6+2HO$. Ils perdent un équivalent d'eau à 100° et le second à 150° .

I. — 0 gr. 5380 de sel maintenu plusieurs jours à l'étuve à 100° ont perdu 0 gr. 0280 et 0 gr. 0533 à 150° .

II. — 0 gr. 339 du même produit ont perdu 0 gr. 0336 à la même température.

Le métal a été dosé à l'état d'oxyde salin par simple calcination du sel.

III. — 0 gr. 3365 de salicylate ont laissé un résidu de 0 gr. 0705 de Mn^2O^3 .

IV. — 0 gr. 8665 du même composé ont fourni 0 gr. 1845 de Mn^2O^3 .

V. — 0,8675 ont produit 0 gr. 2035 du même oxyde.

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{14}H^8MnO^6 + 2HO$
MO			15,114	15,107	15,108	15,165
Ho	9,915	9,908				9,890

Le salicylate de manganèse est soluble dans l'eau et l'alcool, se dissout en petite quantité dans l'éther.

I. — 7 gr. 245 de solution obtenue en laissant le sel et l'eau en contact pendant trois jours à la température de 13° nous ont fourni après évaporation et calcination 0 gr. 0865 d'oxyde salin.

II. — 6 gr. 089 de la même solution ont laissé après calcination 0 gr. 0725 de Mn^2O^3 .

Une autre solution opérée à la température de 17° a fourni les résultats suivants.

III. — 11 gr. 1275 de cette solution ont laissé un résidu de 0 gr. 1393 de Mn^2O^3 après évaporation et calcination.

IV. — 9 gr. 5375 ont abandonné par la même méthode 0 gr. 1180 de Mn^2O^3 .

POIDS DE LA SOLUTION		POIDS		
à 13°.	à 15°.	de Mn^2O^3 après calcination.	d'eau dissolvant 1 gramme de $C^{14}H^8MnO^6$.	de sel dissous dans 100 gr. d'eau.
I. 7,245	0,0865	16,55	6,04
II. 6,089	0,0725	16,60	6,02
III.....	11,127	0,1393	15,78	6,35
IV.....	9,537	0,1182	15,90	6,28

Le salicylate normal de manganèse est inaltérable à l'air quand il est sec.

Il n'en est pas de même de sa solution qui devient verte puis noire en absorbant l'oxygène. Il se dépose à la longue une poudre noire qui n'a pas encore été analysée.

L'altération de ce sel est beaucoup plus rapide quand il est dissous dans l'alcool.

Sa solution aqueuse ne se décompose pas même, à l'ébullition, en présence d'un excès de sel.

Le salicylate normal de manganèse chauffé avec précaution à 180° se décompose en acide salicylique et en salicytate basique $C^4H^4Mn^2O^6$ à une température plus élevée, ce dernier sel donne du phénol, du carbonate de manganèse et du charbon.

Le chlore, le brôme et l'iode transforment le salicylate normal de manganèse en chloro, bromo et iodosalicylates.

Salicylate basique de manganèse ($C^4H^4Mn^2O^6 + 4HO$) se prépare en mélangeant deux solutions bouillantes à équivalents égaux de salicylate basique de soude et d'un sel de protoxyde de manganèse. Le salicytate basique se précipite immédiatement. Ce sel en suspension dans l'eau s'altère très rapidement au contact de l'air et de l'acide carbonique. On devra le laver et le sécher dans un courant d'hydrogène ou mieux d'azote.

Le salicylate basique de manganèse se présente en petits cristaux aciculaires complètement blancs

quand il est pur. Ces cristaux répondent à la formule $C^{14}H^4Mn^1O^6+4HO$.

Maintenu quelques jours à l'étuve à 100° il perd 3 équivalents d'eau et le reste à 150°.

I. — 0,293 de sel desséché à 100° ont perdu 0,361 et 0,0465 à 150°.

II. — 0 gr. 4055 ont perdu 0 gr. 077 à 150°.

Le métal a été dosé comme pour le salicylate normal à l'état d'oxyde salin par simple calcination du sel.

III. — 0,5206 de salicylate basique ont fourni 0,1739 de Mn^1O^4 .

IV. — 0,4343 ont laissé après calcination 0,1452 du même oxyde.

V. — 0,3420 ont donné 0,1149 de Mn^1O^4 .

TROUVÉ						CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{14}H^4Mn^1O^6+4HO$
Mn			24,28	24,29	24,29	24,296
HO	15,87	15,95				15,845

Le salicylate basique est complètement insoluble dans l'eau et l'alcool.

En suspension dans l'eau il s'oxyde plus rapidement que le salicylate normal et devient noir.

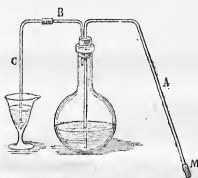
L'acide carbonique le décompose en carbonate de manganèse et en salicylate normal.

Au-dessus de 180°, il donne du phénol et un mélange de carbonate de manganèse et de charbon.

SALICYLATES DE PROTOXYDE DE FER.

Salicylate normal de protoxyde de fer ($C^4H^8FeO^8$) se prépare par double décomposition. Il est d'une importance extrême d'avoir dans cette préparation un protosel de fer exempt de persel. Je me suis toujours servi de protochlorure de fer obtenu en traitant du fil de clavecin en excès par de l'acide chlorhydrique étendu.

Je prends un ballon muni d'un bouchon percé de



deux trous dans chacun desquels s'engage un tube. Le premier A deux fois recourbé a une de ses extrémités plongeant au fond du ballon. L'autre extrémité est fermée au moyen d'un

tube en caoutchouc bouché par un morceau d'agitateur.

L'autre tube B recourbé une seule fois et pénétrant très-peu dans le ballon est mis en communication avec un second tube C plongeant dans un verre contenant de l'eau distillée. Le fer et l'acide chlorhydrique étant introduits dans le ballon, l'attaque se produit; l'hydrogène se dégage par le tube C et l'eau contenue dans le verre empêche la rentrée de l'air dans le ballon si la pression venait à diminuer. Lorsque tout dégagement gazeux a cessé, j'enlève le

tube C et je mets A en communication avec un appareil à acide carbonique sans pression; je retire le bouchon M et je plonge l'extrémité libre du tube A dans un flacon plein d'acide carbonique contenant une solution de salicylate de soude bien privée d'air. Le gaz carbonique arrivant par le tube B comprime le liquide dans le ballon, le fait monter dans le tube A puis le pousse dans la solution de salicylate de soude.

Ceci fait, le flacon bouché hermétiquement est agité, la solution sursaturée abandonne au bout de quelques instants le salicylate ferreux.

On décante le liquide surnageant le sel, on fait dissoudre à chaud dans de l'eau distillée chargée d'acide carbonique et on fait cristalliser.

Le salicylate de fer est desséché dans un courant d'acide carbonique pur et sec et conservé dans un flacon rempli avec le même gaz.

Le salicylate ferreux se présente sous la forme de lamelles cristallines blanches, quand il est pur et sec, blanc verdâtre, quand il est humide.

Ce sel desséché à la température ordinaire dans un courant d'acide carbonique sec répond à la formule $(C^{14}H^8FeO^6+3HO)$.

Le métal a été dosé à l'état de sesquioxyde par simple calcination.

0 gr. 2258 de salicylate de fer ont fourni.

0,047 de sesquioxyde, ce qui correspond à 14 gr. 571 de Fe. La théorie indique 14,583 pour $(C^{14}H^8FeO^6+3HO)$.

Desséché à 100° dans un courant du même gaz le

salicylate de fer perd toute son eau de cristallisation.

I. — 0 gr. 637 de salicylate séché à 100° dans un courant d'acide carbonique ont laissé 0,1505 de sesquioxyde de fer.

II. — 0,4125 ont donné 0,0976 de Fe^2O^3 .

III. — 0,436 ont fourni après calcination 0,1078 d'oxyde de fer.

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR
	I	II	III	$\text{C}^{14}\text{H}^6\text{FeO}^6$
Fe	16,55	16,57	16,55	16,58

Ce sel est soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

Pour déterminer la solubilité, j'ai maintenu à 14° pendant plusieurs jours du salicylate ferreux pur en contact de l'eau dans un matras scellé rempli d'acide carbonique. J'ai décanté ensuite le liquide dans des capsules tarées. Le métal a été dosé à l'état de sesquioxyde.

I. — 10 gr. 73 en solution faite à 14° ont laissé après évaporation et calcination 0,182 de sesquioxyde de fer.

II. — 8 gr. 37 de la même solution ont produit par la même méthode 0 gr. 142 de Fe^2O^3 .

P O I D S				
de la solution à 14°.	de Fe^2O^3 après évapora- tion et calcination.	de sel anhydre correspondant à l'oxyde.	d'eau dissolvant 1 gr. de $\text{C}^{14}\text{H}^6\text{FeO}^6$.	de sel dissous dans 100 grammes d'eau.
I. — 10,733	0,182	0,752	13,29	7,52
II. — 8,37	0,142	0,585	13,26	7,52

Le salicylate de fer est extrêmement altérable, la moindre trace d'oxygène le colore en rouge brun. L'oxydation se fait toujours avec élimination d'acide salicylique et formation de combinaisons variant suivant les conditions dans lesquelles elles se produisent. J'ai obtenu un certain nombre de ces combinaisons cristallisées. Les unes sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, les autres sont solubles dans l'alcool seul. Elles sont toutes décomposables par l'eau et donnent comme dernier produit de l'action de l'eau une combinaison cristallisée insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La solution de salicylate de fer portée à 100° dans un tube scellé plein d'acide carbonique ne subit aucune altération.

Vers 180° le salicylate ferreux se dédouble en salicylate neutre et en acide salicylique.

Salicylate basique de fer ($C^{12}H^4Fe^2O^6$) s'obtient en faisant réagir du salicylate basique de soude sur un protosel de fer dans une atmosphère d'azote ou d'hydrogène. Ce sel est encore plus altérable que le salicylate normal. Il est presque impossible de l'obtenir tout à fait pur. Il se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe d'un blanc verdâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; desséché à 100° dans un courant d'azote ou d'hydrogène, il devient anhydre et répond à la formule $C^{12}H^4Fe^2O^6$.

Le métal a été dosé à l'état de sesquioxyde par calcination directe. Le sel était pesé dans des tubes en

verre pleins d'azote. La perte de poids éprouvée par ces tubes donnait le poids du sel qu'on en avait retiré.

I. — 0,5670 de salicylate basique desséchés comme il a été indiqué ci-dessus ont donné 0,2354 de sesquioxyde de fer.

II. — 0,654 du même sel ont laissé un résidu de 0,2708 de Fe^2O^3 .

III. — 0,5235 ont produit 0,2169 du même oxyde.

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR
	I	II	III	$\text{C}^{14}\text{H}^5\text{Fe}^2\text{O}^6$
Fe	28,995	28,988	29,012	29,167

Le salicylate basique de fer s'oxyde instantanément à l'air en donnant des produits analogues à ceux que fournit le sel normal dans les mêmes conditions.

L'acide carbonique le décompose comme tous les salicylates basiques en carbonate de fer et en salicylate normal. C'est pourquoi il faut préparer ce sel dans un courant d'azote ou d'hydrogène.

SALICYLATES DE PROTOXYDE DE CHROME.

Salicylate normal de protoxyde de chrome ($\text{C}^{14}\text{H}^5\text{CrO}^6$). Se prépare en mélangeant deux solutions de salicylate de soude et de protochlorure de chrome. Ce dernier sel est obtenu par la réduction du sesquichlorure de chrome par le zinc et l'acide chlorhydrique dans l'appareil que j'ai décrit pour la

préparation du salicylate normal de fer. Le mode opératoire est le même. Le chlorure de zinc contenu dans la solution de protochlorure de chrome ne peut gêner en rien parce que le salicylate de zinc est très soluble.

Le salicylate obtenu par double décomposition est amorphe ; pour l'avoir cristallisé on le fait dissoudre dans de l'alcool saturé d'acide carbonique, puis on distille une partie du liquide dans un courant du même gaz et le sel cristallise par refroidissement.

On recueille les cristaux et on les dessèche de la même façon que le salicylate de protoxyde de fer. Le salicylate de chrome cristallisé se présente sous forme de lamelles cristallines rouge violacé. Desséché dans un courant d'acide carbonique sec à 100°, il devient brun clair et répond à la formule $(C^{14}H^5CrO^6)$.

Complètement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool auquel il donne une coloration violacée, ce corps est d'une altérabilité extrême, il verdit presque instantanément à l'air en dégageant beaucoup de chaleur. Les composés résultant de son oxydation sont analogues à ceux qui se produisent dans les mêmes conditions avec le salicylate de fer. J'en ai obtenu quelques-uns cristallisés.

Le salicylate normal se décompose au-dessus de 180° en salicylate neutre et acide salicylique.

J'ai dosé le métal à l'état de sesquioxyde dans le

salicylate desséché à 100° dans un courant d'acide carbonique sec.

I. — 0,362 de salicylate normal ont donné 0,0727 de sesquioxyde.

II. — 0,3415 du même produit ont laissé après calcination 0,0723 de Cr_2O_3 .

III. — 0,3330 ont donné 0,078 du même oxyde.

	TROUVÉ			CALCULÉ POUR
	I	II	III	$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{CrO}^6$ anhydre
Cr	15,770	15,919	15,969	16,054

Pour faire ce dosage, le sel était pesé à l'abri de l'air dans un tube fermé par un bouchon de liège dans un flacon plein d'acide carbonique, puis versé dans une capsule tarée; son poids nous était donné par la perte éprouvée par le tube.

Salicylate basique de chrome ($\text{C}^{14}\text{H}^8\text{Cr}_2\text{O}^6$). J'ai obtenu ce sel par double décomposition à l'aide du protoxyde de chrome et de salicylate basique de soude. On ne peut employer comme pour le sel normal un mélange de chlorure de chrome et de chlorure de zinc parce qu'il se formerait dans ce cas du salicylate basique de zinc, complètement insoluble qui resterait mélangé au salicylate basique de chrome. Cette préparation est très pénible parce qu'elle exige la préparation d'un sel chromeux pur. J'ai employé avantageusement le sulfate de protoxyde de chrome obtenu avec l'acétate de chrome et l'acide sulfurique. Le salicylate basique de chrome est une poudre

amorphe d'un gris violacé. Séché à 100° dans un courant d'azote bien pur, il répond à la formule ($C_{10}H^3Cr^2O^6$).

I. — 0,6063 de sel desséché dans ces conditions ont donné, après calcination, 0,2444 de sesquioxyde de chrome.

II. — 0,428 ont produit 0,1713 du même oxyde.

III. — 0,453 ont laissé un résidu de 0,1820 de Cr^2O^3 .

TROUVÉ			CALCULÉ POUR
	I	II	III
Cr^2	27,31	27,45	27,49
			$C^{10}H^3Cr^2O^6$ anhydre
			27,60

Plus oxydable que le salicylate normal, il donne sous l'influence de l'oxygène, des composés analogues à ceux que produit ce dernier sel dans les mêmes conditions. L'acide carbonique le décompose en salicylate normal et en carbonate de protoxyde de chrome.

SALICYLATES DE NICKEL.

Salicylate normal de nickel ($C^{10}H^3NiO^6+5HO$). Se prépare par double décomposition en traitant deux solutions froides et concentrées de salicylate de soude et de sel de nickel à équivalents égaux. Le salicylate de nickel se dépose au bout de très peu de temps. On redissout le sel dans l'alcool, on abandonne à l'é-

vaporation spontanée et on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Il ne faut pas opérer les solutions dans ce dernier liquide à une température supérieure à 40°, le sel se décomposant au-dessus de cette température en salicylate basique et en acide salicylique.

Le salicylate de nickel se présente en cristaux lamelleux, verts, qui deviennent presque jaunes par dessiccation, répondant à la formule $C^{14}H^8NiO^6 + 5HO$.

Ce sel maintenu à 100° pendant plusieurs jours perd quatre équivalents d'eau et le cinquième à 150°.

I. — 0,7115 de salicylate de nickel ont perdu 0,1075 à 100° et 0,1515 à 150°.

II. — 0,562 du même sel ont subi une perte de 0,120 à 150°.

Le métal a été dosé à l'état de protoxyde par simple calcination du sel.

III. — 0,4225 de salicylate ont laissé un résidu de 0,0745 de protoxyde de nickel.

IV. — 0,4065 du même sel ont donné 0,0749 de NiO.

V. — 0,479 ont produit 0,0845 d'oxyde.

TROUVÉ					CALCULÉ POUR	
	I	II	III	IV	V	$C^{14}H^8NiO^6+5HO$
Ni			13,87	13,92	13,91	13,94
HO	21,30	21,32				21,27

Le salicylate de nickel est soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et un peu dans l'éther.

I. — 1,520 de solution faite en maintenant plusieurs heures à 20° le sel en présence de l'eau et filtrant à cette température a laissé après évaporation et calcination 0,068 d'oxyde de nickel.

II. — 5,1965 de la même solution ont donné 0,0645 de NiO.

Une seconde solution faite et filtrée à 30° a fourni les résultats suivants :

III. — 0,3470 de cette solution ont laissé après évaporation et calcination 0,0475 de protoxyde de nickel.

IV. — 5,5635 de la même liqueur ont produit 0,076 de NiO.

POIDS DE LA SOLUTION		POIDS		
à 20°	à 30°	d'oxyde après évaporation et calcination.	100 gr. d'eau dissolvant	Poids d'eau dissolvant 1 gr. de sel.
I. 5,520	0,068	7,47	13,38
II. 5,196	0,064	7,53	13,28
III.	3,470	0,0475	7,36	11,96
IV.	5,563	0,076	7,33	11,39

Le salicylate de nickel en solution concentrée en présence d'un excès de sel se dédouble vers 45° en acide salicylique et en salicylate basique



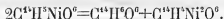
Une solution de salicylate de nickel saturée à 45° et filtrée, peut être portée à l'ébullition sans se décom-

poser; il faut donc qu'il y ait un excès de sel pour que le dédoublement se produise.

Le salicylate de nickel sec maintenu à 100° pendant plusieurs jours est complètement soluble dans l'eau, ce qui prouve qu'il n'a subi aucune altération.

A 180°, il donne de l'acide salicylique qui se sublime et un salicylate basique. Ce dernier se décompose au-dessus de 200° en phénol, carbonate de nickel et charbon.

Salicylate basique de nickel ($C^{14}H^8Ni^2O^6+4HO$). Il se prépare par double décomposition entre un salicylate de soude et un sel de nickel. Il se produit aussi lorsqu'on porte à l'ébullition une solution de salicylate normal de nickel en présence d'un excès de sel d'après la réaction



On lave le sel à l'eau froide et on fait sécher.

Poudre amorphe, vert pomme insoluble dans l'eau, l'alcool et les autres dissolvants neutres. Il répond à la formule



Maintenu plusieurs jours à 100° il perd 3 équivalents d'eau et le reste à 150°.

I. — 0,277 desséchés à 100° ont perdu 0,0305 et 0,043 à 150°.

II. — 0,364 ont subi une perte de 0,0363 à 150°.

Le métal a été dosé à l'état de protoxyde comme pour le sel normal.

III. — 0,479 ont produit 0,1555 d'oxyde de nickel.

IV. — 0,204 ont laissé un résidu de 0,066 de NiO.

V. — 0,297 ont abandonné 0,0963 d'oxyde de nickel.

	TROUVÉ					CALCULÉ POUR
	I	II	III	IV	V	$C^{14}H^5Ni^3O^6+$
Ni			25,53	25,53	25,52	25,54
HO	15,60	15,59				15,58

Ce sel est décomposé par l'acide carbonique en salicylate normal et en carbonate de nickel.

Au-dessus de 180° il donne du phénol, du carbonate de nickel et du charbon.

SALICYLATES DE COBALT.

Salicylate normal de cobalt $C^{14}H^5CoO^6+5HO$, se prépare de la même façon que le salicylate de nickel. Le salicylate de cobalt se présente en belles lamelles cristallines rouge violacé, groupées autour d'un centre commun devenant violettes par la dessiccation. Leur formule est $C^{14}H^5CoO^6+5HO$.

Desséché à 100° ce sel perd 4 équivalents d'eau, on élimine le cinquième équivalent vers 150°.

I. — 0,566 de salicylate de cobalt maintenus à l'étuve à 100° ont perdu 0,0767 et 0,1205 à 150°.

II. — 0,512 du même sel ont perdu 0,109 à 150°.

Le métal a été dosé à l'état de protoxyde de cobalt par calcination.

III. — 0,653 de salicylate ont laissé 0,115 de protoxyde.

IV. — 0,4725 ont fourni 0,083 du même oxyde.

V. — 0,426 ont donné après calcination 0,075 de CoO.

TROUVÉ					CALCULÉ POUR
I	II	III	IV	V	C ¹⁴ H ¹⁷ CoO ⁶
Co		13,94	13,93	13,93	13,94
HO	21,27	21,30			21,27

Le salicylate de cobalt est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Une solution faite en maintenant pendant 8 jours le sel en contact avec l'eau et filtrant à 15° a donné les résultats suivants :

I. — 10,590 de cette solution évaporés et calcinés ont laissé un résidu de 0,2075 d'oxyde.

II. — 10,756 de la même solution ont produit 0,210 de CoO.

POIDS			
de solution filtrée à 15°.	d'oxyde après évaporation et calcination.	de sel dissous dans 100 gr. d'eau.	d'eau dissolvant 1 gramme de sel.
10,59	0,2075	12,42	8,05
10,76	0,210	12,37	8,07

Le salicylate de cobalt en solution concentrée en présence d'un excès de sel se décompose vers 54° en salicylate basique et en acide salicylique comme le sel correspondant de nickel. Il se décompose à 180° en acide salicylique et en salicylate neutre.

Salicylate neutre de cobalt ($C^{14}H^5Co^5O^8 + 4HO$), se prépare comme le sel correspondant de nickel avec lequel il présente beaucoup d'analogie. Poudre amorphe, couleur fleur de pêcher, devenant violet clair par la dessiccation, insoluble dans l'eau et dans les autres dissolvants neutres. Ce sel contient 4 équivalents d'eau, il en perd 3 à 100° et le quatrième à 150°.

I. — 0,370 de salicylate basique de cobalt ont perdu 0,0435 à 100° et 0,0575 à 150°.

II. — 0,4635 ont abandonné 0,072 à 150°.

Le métal a été dosé à l'état de protoxyde comme pour le sel normal.

III. — 0,2925 ont laissé après calcination 0,0945 d'oxyde de cobalt.

IV. — 0,523 ont produit 0,1695 du même oxyde.

V. — 0,546 ont donné 0,177 de NiO.

TROUVÉ					CALCULÉ POUR	
	I	II	III	IV	V	$C^{14}H^5Co^5O^8 + 4HO$
Co			25,52	25,54	25,54	25,54
HO	15,59	15,61				15,58

Le salicylate basique de cobalt est décomposable

par l'acide carbonique comme tous les sels analogues.
Il donne aussi au-dessus de 200° du phénol, du carbonate de cobalt et du charbon.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président de la thèse,
A. RICHE.

VU :

Le Directeur de l'Ecole Supérieure de pharmacie,
CHATIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

